

JAPANESE UNEXAMINED PATENT PUBLICATION (A)

(11)Publication number : 06-287866
(43)Date of publication of application : October 11, 1994

(51)Int.Cl. D06M 15/693

C08J 5/06

D01F 11/08

D02G 3/02

D02G 3/48

// D06M101:16

(21)Application number : 05-074003 (71)Applicant : BRIDGESTONE CORP
(22)Date of filing : March 31, 1993 (72)Inventor : Hiroto YOSHIDA
(74)Patent Attorney(s) : Hiromitsu FUJIMOTO et al.

(54) [Title of the Invention] METHOD FOR TREATING POLY-P-PHENYLENE BENZOBISOXAZOI FIBER

(57)[Abstract]

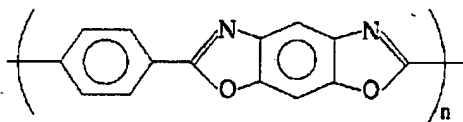
[PURPOSE] To provide a method of treatment of poly-p-phenylene benzobisoxazole (hereinafter referred to as "PBO") fiber superior in adhesivity with a rubber product.

[CONSTITUTION] 0.01-0.5 wt% of a polyepoxy compound having two or more epoxy groups in the molecule is made to react and bind with PBO fiber by surface treatment, then a mixture of a resorcinol-formaldehyde condensate, where the molar ratio F of the formaldehyde to the resorcinol is $1.2 \leq F \leq 2.4$ and obtained by reaction in the presence of an alkali catalyst, and rubber latex aqueous solution, where the weight ratio L by solid content of the rubber latex aqueous solution to the resorcinol-formaldehyde condensate is $5 \leq L \leq 10$, is applied on the reaction product which is then heat treated at a temperature of at least 100°C.

[CLAIMS]

[Claim 1] A method of treatment of a poly-p-phenylene benzobisoxazole fiber characterized by causing 0.01 to 0.5 wt% of a polyepoxy compound having two or more epoxy groups in the molecule to react and bind with a poly-p-phenylene benzobisoxazole fiber comprised of monomer repeating units expressed by the following general formula (I)

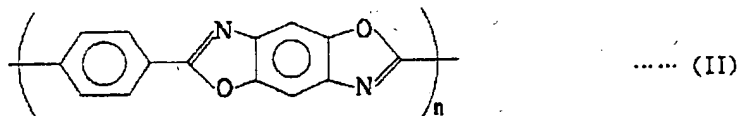
[Formula 1]



..... (I)

(where, n is a positive integer showing the repetitions)
or the following general formula (II)

[Formula 2]



(where, n is a positive integer showing the repetitions).

then applying to this reaction product a mixture of a resorcinol-formaldehyde condensate, where the molar ratio F of the formaldehyde to the resorcinol is

$$1.2 \leq F \leq 2.4$$

and obtained by reaction in the presence of an alkali catalyst, and a rubber latex aqueous solution, where the weight ratio L by solid content of the rubber latex aqueous solution to the resorcinol-formaldehyde condensate is

$$5 \leq L \leq 10,$$

then heat treating this at a temperature of at least 100°C.

[Claim 2] The method of treatment according to claim 1 in which the rubber latex aqueous solution mixed with the resorcinol-formaldehyde condensate contains at least 40 wt% of a vinylpyridine-styrene-butadiene copolymer which contains 10 to 30 wt% of vinylpyridine.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Utilization in Industry] The present invention relates to a method of treatment of a poly-p-phenylene benzobisoxazole fiber (hereinafter referred to as "PBO fiber"), more particularly relates to a method of treatment of PBO fiber superior in adhesivity with rubber products comprised of treatment by an epoxy compound and treatment by a mixture of a resorcinol-formaldehyde condensate and rubber latex (hereinafter referred to as "RFL").

[0002]

[Prior Art] PBO fiber has a higher strength and higher modulus than conventional organic fibers, but PBO is extremely high in crystallinity and has a dense microstructure. It forms almost no bonds with the RF component (resorcinol-formaldehyde condensate) in the RFL adhesive, including primary bonds and secondary bonds, so there is the problem that it does not adhere much at all with rubber with general treatment by an RFL adhesive.

[0003]

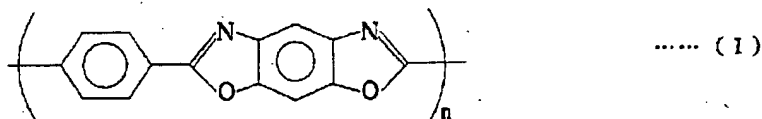
[Problem(s) to be Solved by the Invention] An object of the present invention is to solve the above-mentioned conventional problem and to provide a method of treatment of PBO fiber superior in adhesivity with rubber products.

[0004]

[Means for Solving the Problem(s)] The present inventors engaged in zealous research to solve the above problem of the prior art and as a result succeeded in obtaining a PBO fiber meeting the above object by applying a specific treatment to the PBO fiber and thereby completed the present invention.

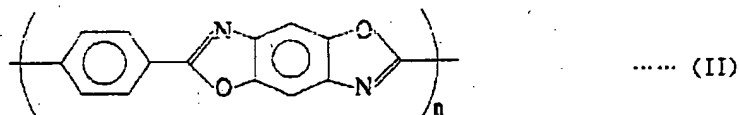
[0005] That is, the method of treatment of a PBO fiber of the present invention is characterized by causing 0.01 to 0.5 wt% of a polyepoxy compound having two or more epoxy groups in the molecule to react and bind with a poly-p-phenylene benzobisoxazole fiber comprised of monomer repeating units expressed by the following general formula (I)

[Formula 3]



(where, n is a positive integer showing the repetitions)
or the following general formula (II)

[Formula 4]



(where, n is a positive integer showing the repetitions)

then applying to this reaction product a mixture of a resorcinol-formaldehyde condensate, where the molar ratio F of the formaldehyde to the resorcinol is

$$1.2 \leq F \leq 2.4$$

and obtained by reaction in the presence of an alkali catalyst, and a rubber latex aqueous solution, where the weight ratio L by solid content of the rubber latex aqueous solution to the resorcinol-formaldehyde condensate is

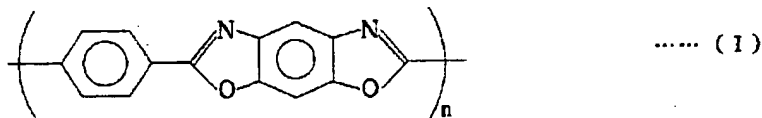
$$5 \leq L \leq 10,$$

then heat treating this at a temperature of at least 100°C. Further, the rubber latex aqueous solution mixed with the resorcinol-formaldehyde condensate preferably contains at least 40 wt% of a vinylpyridine-styrene-butadiene copolymer which contains 10 to 30 wt% of vinylpyridine.

[0006] Next, the content of the present invention will be explained. The method of treatment of PBO fiber of the present invention is performed by treating the PBO fiber by an epoxy compound, treating it by an RFL mixture, and heat-treating it. By this, a PBO fiber excellent in adhesivity for reinforcement of rubber products is obtained.

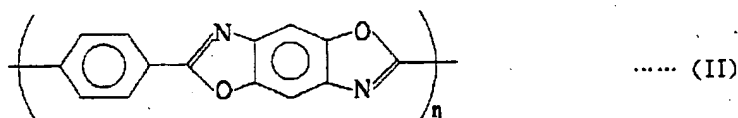
[0007] In the present invention, the PBO fiber is comprised of monomer repeating units expressed by the following general formula (I).

[Formula 5]



(where, n is a positive integer showing the repetition)
or the following general formula (II)

[Formula 6]



(where, n is a positive integer showing the repetition)

and preferably includes at least 80% of the monomer repeating units in the molecule. Further, among the PBO fibers of the above general formulas (I) and (II), the cis-structure PBO fiber of the general formula (I) is preferable. A PBO fiber is a fiber offering a combination of the modulus of elasticity of a carbon fiber and the strength and ease of handling of an aramid fiber and is a fiber of a higher strength and higher modulus than the above conventional carbon fibers, aramid fibers, and other organic fibers. If at least 80 wt% of the monomer repeating units of the general formula (I) or (II) is in the molecule, a further higher strength, lower elongation, and higher modulus fiber is obtained.

[0008] In the present invention, the polyepoxy compound is one having at least two epoxy groups of the following formula (III).

[Formula 7]



in the molecule. The amount of the polyepoxy compound reacted and bound with the PBO fiber is 0.01 to 0.50 wt% with respect to this PBO fiber, preferably 0.05 to 0.40 wt%. This amount of reaction and binding is an important condition in achieving the object of the present invention. If less than 0.01 wt% or over 0.50 wt%, the adhesivity with rubber falls and the object of the present invention cannot be attained.

[0009] In order to make the polyepoxy compound react and bind with the PBO fiber, an epoxy compound is either dissolved in water as it is or is made soluble in water using a suitable surfactant, the PBO fiber is either dipped in the obtained aqueous solution or the aqueous solution is sprayed on the PBO fiber, then the PBO fiber is heat treated at a temperature of 100°C or more. In this case, to control the amount of the epoxy compound, it is sufficient to select optimal conditions such as the amount of addition of a catalyst for opening the epoxy groups of the polyepoxy compound, the concentration of the epoxy compound in the aqueous solution, the ratio of the amount of use of the aqueous solution with respect to the PBO fiber, the heat treatment temperature and time, etc.

[0010] The RFL mixture used in the present invention is obtained by mixing a resorcinol-formaldehyde condensate, obtained by adding 0.1 to 0.4 mol of caustic soda, caustic potash, ammonium hydroxide, urea, or another alkali catalyst to 1 mol of resorcinol and causing the resorcinol and formaldehyde to react in a molar ratio of 1:1.2 to 1:2.4 at room temperature for several hours, preferably 6 to 10 hours, with a rubber-latex aqueous solution in a weight ratio by solid content of 1:5 to 1:10, then aging it for several hours, preferably at least 14 hours, at room temperature. If the molar ratio of the resorcinol and formaldehyde is outside of the range of 1:1.2 to 1:2.4 (molar ratio F of formaldehyde to resorcinol is $1.2 \leq F \leq 2.4$), the adhesive power declines unpreferably. Moreover, if the resorcinol formaldehyde condensate is mixed in out of the range of the weight ratio by solid content with the rubber latex aqueous solution of 1:5 to 1:10 (weight ratio by solid content L of rubber latex aqueous solution to the resorcinol-formaldehyde condensate obtained by reaction in the presence of an alkali catalyst of $5 \leq L \leq 10$), the adhesive power declines unpreferably.

[0011] As rubber latex aqueous solution used for this RFL mixture, for example a vinylpyridine-styrene-butadiene copolymer rubber-latex aqueous solution or a mixed latex aqueous solution of at least two types of a styrene-butadiene copolymer rubber-latex aqueous solution, a natural-rubber-latex aqueous solution, and synthetic rubber latexes can be mentioned. As a preferable rubber latex aqueous solution, there is one

containing at least 40 wt% of a vinylpyridine-styrene-butadiene copolymer which contains 15 to 35 wt% of vinylpyridine. When using this rubber-latex aqueous solution, the adhesivity with rubber products can be raised further.

[0012] As the method for applying the RFL mixture to the PBO fiber with which the polyepoxy compound has been reacted and bound, it is possible to suitably select, in accordance with need, from the method of dipping the PBO fiber in the RFL mixture, the method of coating the RFL mixture to the PBO fiber by a doctor knife etc., the method of spraying the RFL mixture to the PBO fiber, etc. In application of the RFL solution, it is desirable that the amount of application be controlled to 4 to 15wt% with respect to the PBO fiber based on the solid content of the RFL solution after drying. If less than 4 wt%, the adhesivity with rubber becomes low, while if over 15 wt%, the stickiness will become great and the work efficiency will become poor and also the adhesivity will fall.

[0013] The heat treatment is performed by heat treating the PBO fiber to which the RFL solution has been attached at a temperature of at least 100°C, preferably 200 to 270°C, for 30 sec to 240 sec. With heat treatment at a temperature less than 100°C, sufficient drying is not obtained.

[0014] Next, the present invention will be explained more specifically and more detailedly using examples and a comparative example, but the present invention is not limited to these examples and comparative example. The PBO fiber used in Examples 1 to 3 and Comparative Example 1 was a cis-structure PBO fiber.

[0015] Example 1

Diglycerol triglycidyl ether was used as the polyepoxy compound to prepare a polyepoxy compound aqueous solution of the following composition:

| | wt% |
|-------------------------------------|-------|
| Diglycerol triglycidyl ether | 1.20 |
| Sodium dioctyl sulfosuccinate | 0.02 |
| Caustic soda (10% aqueous solution) | 0.14 |
| Distilled water | 98.64 |

PBO fiber was dipped in this polyepoxy compound aqueous solution using a Litzer Computreater dipping unit, then this PBO cord was passed through a drying oven at 160°C x 60 seconds, then passed through a heat treatment oven at 240°C x 60 sec and then again dipped in the RFL solution.

[0016] The RFL solution was obtained by aging a mixture of the following composition:

| | wt% |
|-------------------------------------|------|
| Distilled water | 52.0 |
| Resorcinol | 1.8 |
| Formalin (37%) | 2.3 |
| Caustic soda (10% aqueous solution) | 1.1 |

at room temperature for 6 hours, then adding to this 42.5 wt% of vinylpyridine-styrene-butadiene-rubber latex (41 wt%) containing 15 wt% of vinylpyridine and then further aging it for 18 hours. PBO cords dipped in this RFL solution were passed again through the drying oven at 160°C x 60 sec and then passed through the heat treatment oven at 240°C x 60 sec to obtain adhesive-treated PBO cords. Note that the amount of reaction and binding of the polyepoxy compound with the PBO cords and the amount of application of the RFL solution to the PBO cords in solid content were 0.12% and 8.1%, respectively.

[0017] Example 2

The same procedure was followed as in Example 1 except for replacing the polyepoxy compound of Example 1 with triglycerol tetraglycidyl ether.

[0018] Example 3

The same procedure was followed as in Example 1 except for making the amount of reaction and binding of the polyepoxy compound of Example 1 0.37%.

[0019] Comparative Example 1

The treatment relating to the polyepoxy compound of Example 1 was not performed. Only the RFL treatment was performed.

[0020] (Examples 1 to 3 and Comparative Example 1) The adhesive-treated PBO cord treated in the

above Examples 1 to 3 and Comparative Example 1 were each buried in unvulcanized rubber of the formulation shown in Table 1, and vulcanized at 153°C x 20 minutes. The PBO cords were dug out from the obtained vulcanates and then pulled at a speed of 300 mm/min to peel them from the vulcanates. The peeling resistance for PBO cord was found for each and used as the adhesivity (kg/cord). The results are shown in Table 2.

[0021]

[Table 1]

| Formulation of unvulcanized rubber composition | Parts by weight |
|--|-----------------|
| Natural rubber | 70.00 |
| Styrene-butadiene copolymer rubber | 30.00 |
| Carbon black | 40.00 |
| Stearic acid | 2.00 |
| Petroleum-based softener | 10.00 |
| Pine tar | 4.00 |
| Zinc white | 5.00 |
| N-phenyl- β -naphthylamine | 1.50 |
| 2-benzothiazolylsulfide | 0.75 |
| Diphenylguanidine | 0.75 |
| Sulfur | 3.50 |

[0022]

[Table 2]

| | Ex. 1 | Ex. 2 | Ex. 3 | Comp. Ex. 1 |
|---|-------|-------|-------|-------------|
| Fiber used | PBO | PBO | PBO | PBO |
| Diglycerol triglycidyl ether (wt%) | 1.20 | - | 2.50 | - |
| Triglycerol tetraglycidyl ether (wt%) | - | 1.20 | - | - |
| Sodium dioctyl sulfosuccinate (70%) (wt%) | 0.02 | 0.02 | 0.04 | - |
| Caustic soda (10% aqueous solution) (wt%) | 0.14 | 0.14 | 0.18 | - |
| Distilled water (wt%) | 98.64 | 98.64 | 98.28 | - |
| Amount of epoxy reacted and bound (%) | 0.12 | 0.11 | 0.37 | - |
| Distilled water (wt%) | 52.00 | 52.00 | 52.00 | 52.00 |
| Caustic soda (10% aqueous solution) (wt%) | 1.10 | 1.10 | 1.10 | 1.10 |
| Resorcinol (wt%) | 1.80 | 1.80 | 1.80 | 1.80 |
| Formalin (wt%) | 2.30 | 2.30 | 2.30 | 2.30 |
| VP Latex (wt%) | 42.80 | 42.80 | 42.80 | 42.80 |
| Amount of RFL solution applied by solid content (%) | 8.10 | 8.30 | 7.09 | 7.40 |
| Adhesivity (kg/cord) | 2.79 | 2.93 | 3.05 | 0.35 |

"VP Latex" in the table is a vinylpyridine-styrene-butadiene copolymer rubber latex.

[0023] As clear from the results in Table 2, Examples 1 to 3 of the present invention are superior in adhesive power (peeling resistance) with rubber.

[0024]

[Effect of the Invention] According to the present invention, by causing a polyepoxy compound to react with and bind to PBO fiber and then applying a specific resorcinol formaldehyde condensate and rubber-latex mixture and performing heat treatment, it is possible to simultaneously improve the adhesivity with rubber - a major problem in use of PBO fiber for a rubber product.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287866

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|-----|--------|
| D 0 6 M 15/693 | | | | |
| C 0 8 J 5/06 | | 7310-4F | | |
| D 0 1 F 11/08 | | | | |
| D 0 2 G 3/02 | | | | |

D 0 6 M 15/ 693

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-74003

(22)出願日 平成5年(1993)3月31日

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 吉田 裕人

東京都小平市小川東町3-3-5-310

(74)代理人 弁理士 藤本 博光 (外2名)

(54)【発明の名称】 ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維の処理方法

(57)【要約】

【目的】 ゴム物品との接着性に優れるポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール(以下、PBOと称する)繊維の処理方法を提供する。

【構成】 PBO繊維に、0.01~0.50重量%のエポキシ基を分子内に少なくとも2個以上存在するポリエポキシ化合物を表面処理により反応固着させ、次いで、この反応物に、レゾルシンに対するホルムアルデヒドのモル比Fが、 $1.2 \leq F \leq 2.4$ であり、アルカリ触媒の存在下に反応させてなるレゾルシンホルムアルデヒド縮合物に対するゴムラテックス水溶液との固形分重量比Lが $5 \leq L \leq 10$ である、レゾルシンホルムアルデヒド縮合物とゴムラテックス水溶液との混合物を付着させ、これを100℃以上の温度で熱処理したものである。

1

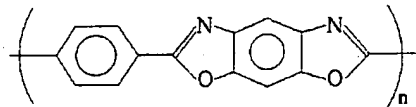
2

【特許請求の範囲】

*【化1】

【請求項1】 下記一般式(1)

*

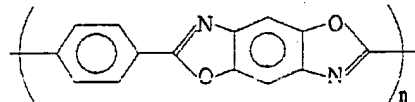


..... (I)

(式中、nは繰り返しを示す正の整数である)

または、下記一般式(II)

※※【化2】



..... (II)

(式中、nは繰り返しを示す正の整数である)

で表される単量体繰返し単位からなるポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維に、0.01~0.50重量%のエポキシ基を分子内に少なくとも2個以上存在するポリエポキシ化合物を表面処理により反応固着させ、次いで、この反応物に、レゾルシンに対するホルムアルデヒドのモル比Fが、

1.2 ≤ F ≤ 2.4

であり、アルカリ触媒の存在下に反応させてなるレゾルシンホルムアルデヒド縮合物に対するゴムラテックス水溶液との固形分重量比Lが

5 ≤ L ≤ 10

である、レゾルシンホルムアルデヒド縮合物とゴムラテックス水溶液との混合物を付着させ、これを100℃以上の温度で熱処理することを特徴とするポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維の処理方法。

【請求項2】 レゾルシンホルムアルデヒド縮合物と混合するゴムラテックス水溶液が、ビニルピリジン、スチレン、ブタジエン共重合体を40重量%以上含む請求項1記載の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維（以下、PBO繊維と称する）の処理方法、特に、エポキシ化合物処理、及びレゾ★40

★ルシンホルムアルデヒド縮合物・ゴムラテックス（以下、RFLと称する）混合液処理よりなり、ゴム物品との接着性に優れたPBO繊維の処理方法に関する。

【0002】

20 【従来の技術】 PBO繊維は、従来の有機繊維よりも高強度、高モジュラスであるが、PBOが非常に結晶性が高く微細構造が緻密であり、RFL接着剤中のRF成分（レゾルシン・ホルムアルデヒド縮合物）との間に一次結合及び二次結合を含めてほとんどなんらの結合を生じないため、一般的なRFL接着剤処理ではゴムとほとんど接着しないという問題点を有する。

【0003】

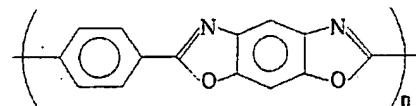
30 【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記従来の問題点を解決しようとするものであり、ゴム物品との接着性に優れたPBO繊維の処理方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記従来の問題点を解決するべく鋭意研究を重ねた結果、PBO繊維に特定の処理を行うことにより、上記目的に適合するPBO繊維が得られることに成功し、本発明を完成するに至ったのである。

【0005】 すなわち、本発明のPBO繊維の処理方法は、下記一般式(1)

【化3】

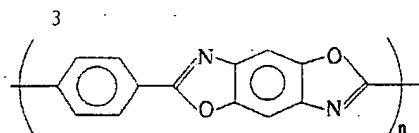


..... (I)

(式中、nは繰り返しを示す正の整数である)

または、下記一般式(II)

【化4】



..... (II)

(式中、nは繰り返しを示す正の整数である)

で表される単量体繰り返し単位からなるポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維に、0.01~0.50重量%のエポキシ基を分子内に少なくとも2個以上存在するポリエポキシ化合物を表面処理により反応固着させ、次いで、この反応物に、レゾルシンに対するホルムアルデヒドのモル比Fが、

$$1.2 \leq F \leq 2.4$$

であり、アルカリ触媒の存在下に反応させてなるレゾルシンホルムアルデヒド縮合物に対するゴムラテックス水溶液との固形分重量比Lが

$$5 \leq L \leq 10$$

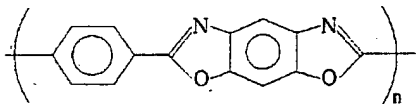
である、レゾルシンホルムアルデヒド縮合物とゴムラテックス水溶液との混合物を付着させ、これを100°C以*

*上の温度で熱処理することを特徴とする。また、レゾルシンホルムアルデヒド縮合物と混合するゴムラテックス水溶液は、ビニルピリジンを10~30重量%含むビニルピリジン-スチレン-ブタジエン共重合体を40重量%以上含むことが好ましい。

【0006】以下、本発明の内容を説明する。本発明のPBO繊維の処理方法は、PBO繊維をエポキシ化合物処理、RFL混合液処理及び熱処理することにより行われる。これにより、接着性に優れたゴム物品補強用のPBO繊維が得られることとなる。

【0007】本発明において、PBO繊維は、下記一般式(I)

【化5】

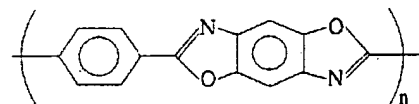


..... (I)

(式中、nは繰り返しを示す正の整数である)

または、下記一般式(II)

※ ※ 【化6】



..... (II)

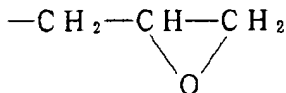
(式中、nは繰り返しを示す正の整数である)

で表される単量体繰り返し単位からなり、好ましくは単量体繰り返し単位が分子内に80%以上含むものが望ましい。また、上記一般式(I)又は(II)で表されるPBO繊維のうち、好ましくは、上記一般式(I)で表されるシス構造のPBO繊維が望ましい。PBO繊維は、炭素繊維の弾性率とアラミド繊維の強度およびハンドリングの容易さを合わせもつ繊維であり、上記従来の炭素繊維、アラミド繊維などの有機繊維よりも高強度、高モ★40

★ジュラスの繊維である。上記一般式(I)又は(II)で表される単量体繰り返し単位が分子内に80%以上であると、さらに、高強度、低伸度、高モジュラスの繊維となる。

【0008】本発明において、ポリエポキシ化合物は、下記式(III)

【化7】



..... (III)

で表されるエポキシ基を分子内に少なくとも2個以上存在するものである。ポリエポキシ化合物をPBO繊維へ反応固着させる量は、該PBO繊維に対して、0.01~0.50重量%であり、好ましくは、0.05~0.40重量%である。この反応固着量は、本発明の目的を達成する上で重要な条件であり、0.01重量%未満及

び0.50重量%超過の場合は、いずれもゴムとの接着性が低下し、本発明の目的を達成できない。

【0009】ポリエポキシ化合物をPBO繊維に反応固着させるには、エポキシ化合物をそのまま水に溶解するか、若しくは、適当な界面活性剤を用いて水に可溶化させ、得られた水溶液にPBO繊維を浸漬するか、又は前

記水溶液をPBO繊維にスプレーするかし、次いで、このPBO繊維を100℃以上の温度において熱処理することにより行う。この場合、エポキシ化合物の量を制御するには、ポリエポキシ化合物のエポキシ基を開環させる触媒の添加量、前記水溶液中のエポキシ化合物濃度及び水溶液のPBO繊維に対する使用量比、熱処理温度及び時間などで最適な条件を選択すればよい。

【0010】本発明で用いられるRFL混合液は、カセイソーダ、カセイカリ、水酸化アンモニウム、尿素等のアルカリ触媒をレゾルシン1モルに対して、0.1～0.4モル加えて、レゾルシンとホルムアルデヒドとを1:1.2～1:2.4のモル比で室温下にて、数時間、好ましくは、6～10時間反応させて得られるレゾルシンホルムアルデヒド縮合物を、ゴムラテックス水溶液と固形分重量比1:5～1:10の割合で混合し、更に、数時間、好ましくは14時間以上室温下にて熟成させることより得られる。レゾルシンとホルムアルデヒドとのモル比が1:1.2～1:2.4（レゾルシンに対するホルムアルデヒドのモル比Fが、 $1.2 \leq F \leq 2.4$ ）の範囲外となる場合は、接着力が低下し、好ましくない。また、レゾルシンホルムアルデヒド縮合物を、ゴムラテックス水溶液と固形分重量比が1:5～1:10（アルカリ触媒の存在下に反応させてなるレゾルシンホルムアルデヒド縮合物に対するゴムラテックス水溶液との固形分重量比Lが $5 \leq L \leq 10$ ）の範囲外となる場合は、接着力が低下し、好ましくない。

【0011】このRFL混合液に用いるゴムラテックス水溶液としては、例えば、ビニルピリジン-スチレン-ブタジエン共重合ゴムラテックス水溶液、スチレン-ブタジエン共重合ゴムラテックス水溶液、天然ゴムラテックス水溶液、その他の合成ゴムラテックスの2種以上の*

*混合ラテックス水溶液が挙げられる。好ましいゴムラテックス水溶液としては、ビニルピリジン-スチレン-ブタジエン共重合体を40重量%以上含むものが望ましい。このゴムラテックス水溶液を用いた場合には、ゴム物品との接着性をさらに向上させることができる。

【0012】ポリエポキシ化合物を反応固着させたPBO繊維に前記RFL混合液を付着させる方法としては、PBO繊維をRFL混合液に浸漬させる方法、RFL混合液をドクターナイフなどでPBO繊維に塗布させる方法、またはPBO繊維にRFL混合液をスプレーする方法など所要に応じて適宜選択することができる。上記RFL液の付着においては、その付着量をPBO繊維に対して乾燥後のRFL液固体ベースで4～15重量%に制御することが好ましい。4重量%未満では、ゴムとの接着性が低くなり、15重量%を超えるとベタ付きが激しくなり作業性も悪くなり、また、接着性も低下する。

【0013】熱処理は、RFL液を付着させたPBO繊維を100℃以上、好ましくは、200～270℃の温度で30秒～240秒で熱処理する。温度が100℃未満の熱処理では、十分な乾燥を得られず、好ましくない。

【0014】次に、実施例、比較例により、本発明をさらに具体的にかつ詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものでない。実施例1～3及び比較例1にて使用したPBO繊維は、シス構造のPBO繊維である。

【0015】実施例1

ポリエポキシ化合物としてジグリセロールトリグリシジルエーテルを用いて、下記組成のポリエポキシ化合物水溶液を調製した。

重量%

| | |
|---------------------|-------|
| ジグリセロールトリグリシジルエーテル | 1.20 |
| ナトリウムジオクチルスルホサキシネート | 0.02 |
| カセイソーダ（10%水溶液） | 0.14 |
| 蒸留水 | 98.64 |

このポリエポキシ化合物水溶液にリッツラー社製コンビューターを用いてPBO繊維を浸漬し、次いで、このPBOコードを160℃×60秒の乾燥炉を経て、2※

※40℃×60秒の熱処理炉に通した後、更にRFL液に浸漬した。

【0016】RFL液は、下記組成

重量%

| | |
|----------------|------|
| 蒸留水 | 52.0 |
| レゾルシン | 1.8 |
| ホルマリン（37%） | 2.3 |
| カセイソーダ（10%水溶液） | 1.1 |

の混合物を室温で6時間熟成後、これにビニルピリジン15重量%含有のビニルピリジン-スチレン-ブタジエン共重合ゴムラテックス（41重量%）42.5重量%を加え、更に18時間熟成して得た。このRFL液に浸漬したPBOコードを、再度160℃×60秒の乾燥炉を経て240℃×60秒の熱処理炉に通して接着剤加工した

PBOコードを得た。なお、ポリエポキシ化合物のPBOコードへの反応固着量およびRFL液固体分のPBOコードへの付着量はそれぞれ0.12%及び8.1%であった。

【0017】実施例2

実施例1のポリエポキシ化合物をトリグリセロールテ

ラグリシジルエーテルに代えた他は、実施例1と同様に実施した。

【0018】実施例3

実施例1のポリエポキシ化合物の反応固着量を0.37%とした他は、実施例1と同様に実施した。

【0019】比較例1

実施例1のポリエポキシ化合物に関する処理を行わずRFL処理のみを行った。

【0020】(実施例1〜3及び比較例1)上記実施例*

*1〜3及び比較例1で処理した接着剤処理PBOコードを、下記表1に示される配合割合の未加硫ゴムに埋め込み、153℃×20分にて加硫し、得られた加硫物からPBOコードを掘り起こし、300mm/分の速度にて引張して加硫物から剥離し、PBOコード1本あたりの剥離抗力を求めて、これを接着力(Kg/本)とした。その結果を下記表2に示す。

【0021】

【表1】

| 未加硫ゴム組成物の配合割合 | 重量部 |
|------------------|-------|
| 天然ゴム | 70.00 |
| スチレンブタジエン共重合体ゴム | 30.00 |
| カーボンブラック | 40.00 |
| ステアリン酸 | 2.00 |
| 石油系軟化剤 | 10.00 |
| バインタール | 4.00 |
| 亜鉛華 | 5.00 |
| N・フェニル・β・ナフチルアミン | 1.50 |
| 2・ベンゾチアゾリルスルフィド | 0.75 |
| ジフェニルグアニジン | 0.75 |
| 硫黄 | 3.50 |

【0022】

【表2】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 比較例 1 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 使用した繊維 | P B O | P B O | P B O | P B O |
| ジグリセロールトリグリシジルエーテル (重量%) | 1.20 | — | 2.50 | — |
| トリグリセロールテトラグリシジルエーテル (重量%) | — | 1.20 | — | — |
| ナトリウムジオクチルスルホサクシネート (70%) (重量%) | 0.02 | 0.02 | 0.04 | — |
| カセイソーダ (10%水溶液) (重量%) | 0.14 | 0.14 | 0.18 | — |
| 蒸 留 水 (重量%) | 98.64 | 98.64 | 98.28 | — |
| エポキシ反応固着量 (%) | 0.12 | 0.11 | 0.37 | — |
| 蒸 留 水 (重量%) | 52.00 | 52.00 | 52.00 | 52.00 |
| カセイソーダ (10%水溶液) (重量%) | 1.10 | 1.10 | 1.10 | 1.10 |
| レゾルシン (重量%) | 1.80 | 1.80 | 1.80 | 1.80 |
| ホルマリン (重量%) | 2.30 | 2.30 | 2.30 | 2.30 |
| V P L A T E X (重量%) | 42.80 | 42.80 | 42.80 | 42.80 |
| R F L 液固体分付着量 (%) | 8.10 | 8.30 | 7.09 | 7.40 |
| 接 着 力 (Kg/本) | 2.79 | 2.93 | 3.05 | 0.35 |

表中の V P L A T E X は、ビニルビリジン-スチレン-ブタジエン共重合ゴムラテックスである。

【0023】上記表2の結果から明らかなように、本発明である実施例1～3は、ゴムとの接着力（剥離抗力）に優れていることが判明した。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、P B O 繊維にポリエポ*

*キシ化合物を反応固着させ、次いで、特定のレゾルシンホルムアルデヒド縮合物・ゴムラテックス混合液を付着して熱処理することにより、P B O 繊維のゴム製品への利用における大きな問題点であったゴムとの接着性を同時に改良することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

D 0 2 G 3/48

// D 0 6 M 101:16

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所